

УДК 546.81'18'22:666.655

## ОДЕРЖАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Приц І.П., Поторій М.В., Майор М.М., Врabelь В.Т., Корда Н.Ф.

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Наявність сегнетоелектричних властивостей у гексатіогіподифосфату олова  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  робить цей матеріал перспективним для практичного використання. Однак, одержання його монокристалів великих розмірів пов'язане з значними технологічними труднощами. Тому одержання керамічних матеріалів на основі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , які зберігали б властивості цієї сполуки є актуальним. В літературі описані дослідження по одержанню керамік на основі  $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Li})\text{TiO}_3$  [1], які знайшли вже широке практичне використання.

Перші відомості по одержанню керамічних матеріалів на основі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  приведені в роботі [2].

Розроблений нами технологічний процес одержання кераміки включав наступні етапи. Синтез шихти  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  проводили по методиці, описаній в роботі [3]. Одержані полікристалічні «друзи»  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  подрібнювали на кульовому млині [4]. Розміри кристалітів визначали методом електронної спектроскопії. Для досліджень були відібрані порошки з розмірами зерен 10 і 20 нм.

Формування керамічного матеріалу проводили з висушеного при температурі 380 К на протязі 2 годин порошку  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в пресформі, схематичне зображення якої в розібраному вигляді представлено на рис.1.

Порошок  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  завантажували в робочу частину пресформи (2), в нижній частині якої поміщений пуансон (4). Тиск до зразку прикладається через пуансон (3), що переміщується через направляючу частину (1). Пресування проводили при тиску 100 атм протягом 30 хв. В результаті одержували компактні таблетки розмірами :  $d=8$  мм, товщина - 3-5 мм.

Так як фізико-хімічні властивості гексатіогіподифосфату олова не дозволяють

проводити як спікання на повітрі так і гаряче пресування.

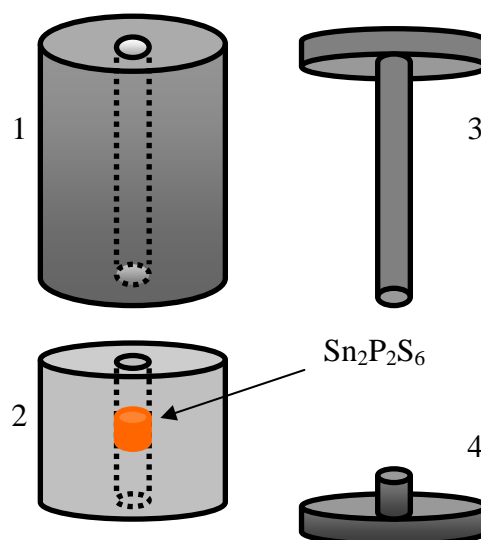


Рис.1 Пресформа для формування керамічного матеріалу

Тому термічну обробку одержаних таблеток проводили у вакуумованих кварцових ампулах об'ємом 15 мл при температурі 770 К. Для пригнічення дисоціації  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в ампулу поміщали елементарні фосфор і сірку у кількостях, які при 770 К створюють протитиск рівний тиску парів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Маса сірки та фосфору розраховували на основі залежності тиску парів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  від температури [5] користуючись рівнянням Менделєєва-Клапейрона.

На одержаних зразках проведено дослідження залежності діелектричної проникливості ( $\epsilon$ ) від температури по методиці [6].

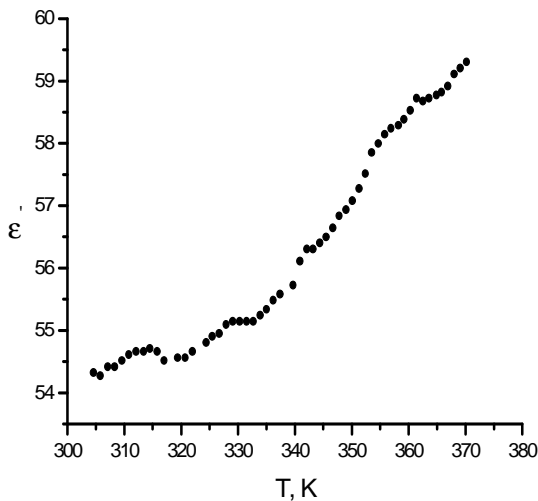


Рис.2 Температурна залежність діелектричної проникливості для зрізця з розмірами кристалітів 10 нм без відпалу

На рис.2 приведена залежність  $\epsilon(T)$  для зразка з розмірами зерен 10 нм без термічної обробки. Як видно, на графіку відсутній максимум, що відповідає сегнетоелектричному фазовому переходу в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Пояснити це явище можна тим, що температура сегнетоелектричного фазового переходу у матеріалах сформованих з кристалітів із нанорозмірами зміщується в область низьких температур [7].

На рис.3 приведена залежність  $\epsilon(T)$  для зразка з розмірами зерен 10 нм після 5-ти годинного відпалу при 770 К. На кривій  $\epsilon(T)$  при температурі  $\sim 340$  К спостерігається максимум, що відповідає сегнетоелектричному фазовому переходу, відомому для монокристалічного  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Поява максимуму на кривій пояснюється процесом рекристалізації керамічного матеріалу. Аналогічна поведінка залежності  $\epsilon(T)$  спостерігається і для зразків, одержаних з порошків із розмірами зерен 20 нм (рис.4) після 2-х годинного відпалу.

Така залежність  $\epsilon(T)$  для одержаних керамічних матеріалів вказує на наявність у них сегнетоелектричного фазового переходу, аналогічного для монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Аналіз процесу рекристалізації мікро зерен робили на основі мікрошліфів одержаних керамічних матеріалів з використанням мікроскопу METAM-P1.

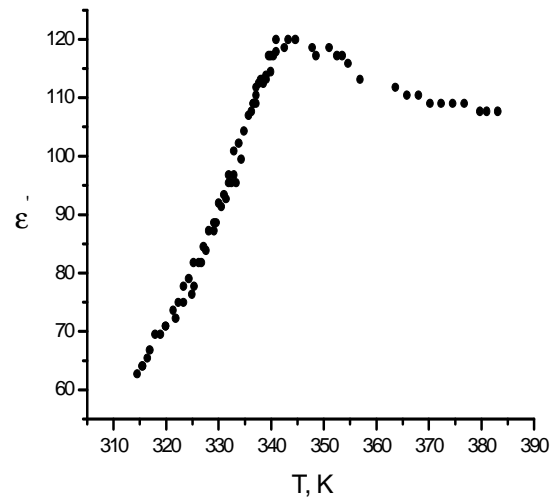


Рис.3. Температурна залежність діелектричної проникливості для зрізця з розмірами кристалітів 10 нм після 5-и годинного відпалу при 770 К.

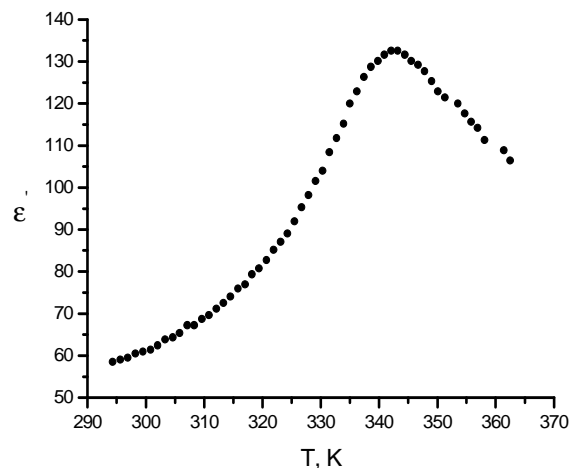


Рис.4. Температурна залежність діелектричної проникливості для зрізця з розмірами кристалітів 20 нм після 2-х годинного відпалу

На рис.5 представлені мікрошліфи зразків з вихідними розмірами кристалітів 10 нм після 15-хвилинного (а), 2-годинного (б), 5-и годинного (в) та 7 годинного відпалу (г).

З рисунків видно, що при зростанні тривалості відпалу спостерігається збільшення розмірів кристалітів у досліджуваних керамічних матеріалах: після 15 хв. відпалу розміри кристалітів – 10 мкм, після 2 год.  $\sim 20$  мкм, а після 7 год.  $\sim 100$  мкм. Розміри моно- кристалітів у керамічних матеріалах на основі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в більшій мірі визначаються тривалістю відпалу а не

вихідними розмірами зерен порошку. Із збільшенням часу відпалу одержуються взірці, температурна залежність  $\epsilon(T)$  в яких володіє більш чітким максимумом і вищими значеннями  $\epsilon$ .

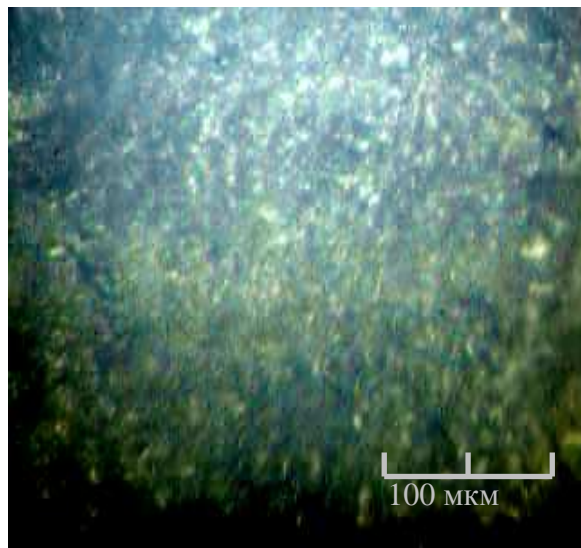


Рис.5 (а) Мікрошліф керамічного зразка  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (вихідний розмір зерен – 10 нм, температура відпалу – 770 К, час відпалу – 15хв.)

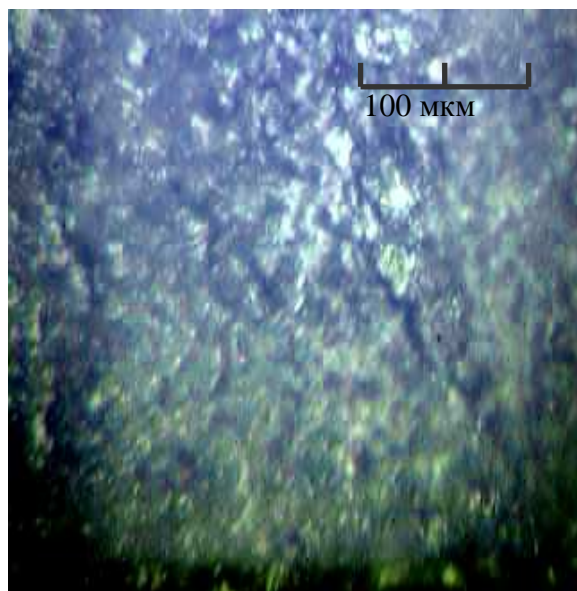


Рис. 5 (б) Мікрошліф керамічного зразка  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (вихідний розмір зерен – 10 нм, температура відпалу – 770 К, час відпалу – 2 год.)

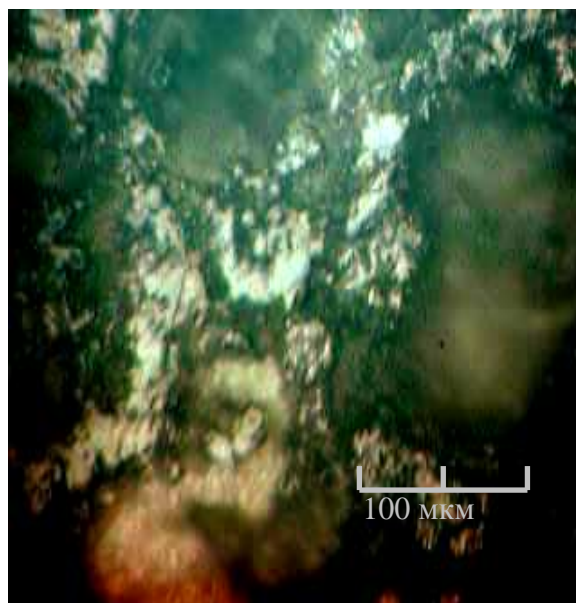


Рис. 5 (в) Мікрошліф керамічного зразка  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (вихідний розмір зерен – 10 нм, температура відпалу – 770 К, час відпалу – 5 год.)

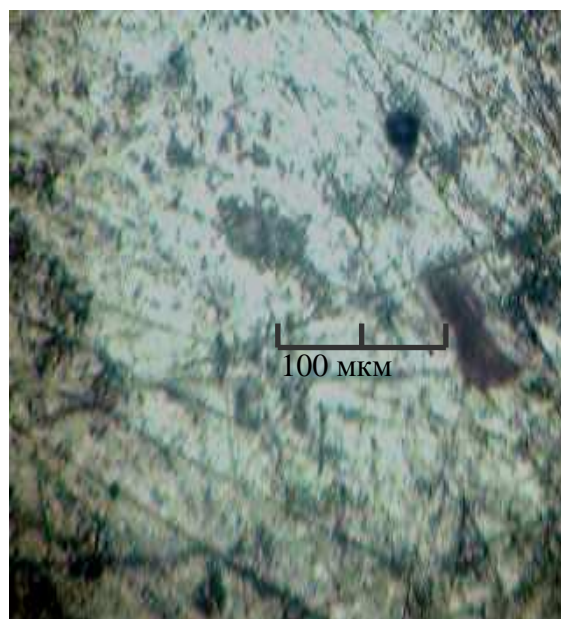


Рис. 5 (г) Мікрошліф керамічного зразка  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (вихідний розмір зерен – 10 нм, температура відпалу – 770 К, час відпалу – 7 год.)

Таким чином, можна констатувати, що в роботі розроблена методика одержання керамічного матеріалу на основі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , досліджено вплив розмірів кристалітів вихідної шихти, тривалості відпалу, складу

летких компонентів при відпалі на діелектричні та механічні властивості одержаної сегнетокераміки.

### Література

1. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводни ковых и диэлектрических материалов.- М.: Высшая школа, 1983. – 267 с.
2. Cho Y.W., Choi S.K. Photovoltaic effect of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectric crystal and ceramics. // J. Mater. Res. -2001. – Vol.16, No 11. –P. 3317-3322.
3. Приц И.П. Ворошилов, Ю.В., Поторий М.В. Характер образования гексатио(селено)гиподифосфатов олова и свинца и выращивание их монокристаллов.// Неорганические материалы. 1990. Т.26. № 11. С.2363-2366.
4. Gomonnai A.V., Azhniuk Yu.M., Vysochanskii Yu.M., Kikineshi A.A., Kis-Varga M., Darocsy L., Prsts I.P. and Voynarovych I.M. Raman and x-ray diffraction studies of nanometric  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals.//Jornal of Physics Condensed Matter.- 2003. –V.15, -p. 6381-6393.
5. Михайло О.А., Бунда В.В. Кинетика химического транспорта и условия легирования сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . // Збірник наукових праць «Фізика і хімія складних напівпровідникових матеріалів», I Українська наукова конференція молодих вчених і спеціалістів. – Ужгород, 1992 р.-С.94-97.
6. Приц И.П., Майор М.М., Поторий М.В., Врabel В.Т. Одержання та деякі властивості композиційних матеріалів на основі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . //Науковий вісник Ужгородського університету: -Серія Хімія. – Ужгород, 2002. – Випуск 8. – С.77-79.
7. Брус А, Каули Р. Структурные фазовые переходы. -М.: -Мир, 1984.- 407 с

## CERAMICS ON BASIS OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ OBTAINING

**I.P.Prits, M.V.Potorii, M.M.Maior, V.T.Vrabel, N.F.Korda**

Ferroelectric ceramics  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  have been prepared and investigated as potential candidates for hydrophone applications. Their structural and morphological properties was checked by X-ray diffraction and scanning electron microscopy . The dielectric properties were determined using resonance technique. The disadvantage of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ceramics is rather high level of the low frequency dielectric losses caused by the hopping conductivity along the grain boundaries.